

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **3 028 610**

51 Int. Cl.:

**C08L 23/12** (2006.01)

**C08F 210/06** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.07.2020** E 20184412 (3)

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.03.2025** EP 3936565

54 Título: **Mejora de la mezcla de polipropileno y polietileno**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**19.06.2025**

73 Titular/es:  
**BOREALIS AG (100.00%)**  
**Trabrennstrasse 6-8**  
**1020 Vienna, AT**

72 Inventor/es:  
**KAHLEN, SUSANNE MARGARETE;**  
**SHUTOV, PAVEL y**  
**TRAN, TUAN ANH**

74 Agente/Representante:  
**VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro**

**ES 3 028 610 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Mejora de la mezcla de polipropileno y polietileno

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a polímeros heterofásicos adecuados para mejorar mezclas de polipropileno y polietileno, en particular para la mejora de materiales de poliolefina reciclados y al uso de dichos polímeros heterofásicos para la mejora de mezclas de polipropileno y polietileno. La presente invención también se refiere a composiciones mejoradas de polipropileno polietileno.

**Antecedentes**

Las mezclas de polipropileno y polietileno se caracterizan por una miscibilidad limitada. Al procesar esas mezclas en productos finales, las propiedades mecánicas y ópticas limitan las posibles aplicaciones a aplicaciones no exigentes de muy bajo coste, tales como bancos de parque o refuerzos geotextiles. La morfología de las mezclas es uno de los obstáculos decisivos para conseguir aplicaciones valiosas, lo que es especialmente visible en el campo de los materiales reciclados. Los flujos de reciclado más comunes contienen polietileno y polipropileno junto a una serie de subproductos. La separación se puede realizar usando una separación por densidad en agua y después una separación adicional basada en fluorescencia, absorción en infrarrojo cercano o fluorescencia Raman. Sin embargo, habitualmente es bastante difícil obtener polipropileno reciclado puro o polietileno reciclado puro. Generalmente, las cantidades recicladas de polipropileno en el mercado son mezclas de polipropileno (PP) y polietileno (PE), esto es especialmente cierto para los flujos de residuos post-consumo. Por otra parte, los materiales de poliolefina reciclados con frecuencia experimentan contaminación cruzada con materiales no poliolefinicos, tales como tereftalato de polietileno, poliamida, poliestireno o sustancias no poliméricas, tales como madera, papel, vidrio o aluminio que limitan aún más la morfología. El uso de diversos compatibilizadores es conocido en la técnica. Jun Xu et al, *Macromolecules* 2018, 51 (21), 8585-8596 describieron el uso de copolímeros de dos bloques, cuatro bloques y seis bloques (BCP) para la compatibilización de polipropileno isotáctico y HDPE. Los autores también han descrito que el uso de caucho de etileno propileno (EPR) y caucho de etileno propileno dieno monómero (EPDM) da lugar a problemas de separación de fases y, cuando se utiliza en cantidades más elevadas, compromete la resistencia a la tracción. Los copolímeros de bloques de olefina (OBC) son buenos compatibilizadores de mezclas de PE e iPP, como los descritos por Munro J. et al, *Proc. SPE ANTEC* 2017, 961-966. Sin embargo, el uso generalizado de los OBC es limitado debido al difícil y costoso método de producción. Otro grupo de compatibilizadores son los elastómeros de etileno octeno (cauchos EO), que también son bastante caros y pueden deteriorar la rigidez. El uso de copolímeros heterofásicos y copolímeros aleatorios heterofásicos para la mejora de un flujo de poliolefina reciclada se ha descrito en la literatura, principalmente en relación con la rigidez y las propiedades de impacto. El documento WO2007071494A1 enseña el uso de composiciones de poliolefina heterofásica que tienen un módulo de flexión inferior a 600 MPa dentro de un amplio intervalo de flujo de fusión de 0,5 a 20 g/10 min y un amplio intervalo de alargamiento a la rotura de 100 a 1000 %. Entre otras cosas, una poliolefina heterofásica "HC2" de bajo MFR (0,6 g/10 min) que incluye dos fracciones de copolímeros de propileno, se ha ilustrado un primer copolímero aleatorio de propileno y un segundo copolímero esencialmente lineal de etileno/propileno insoluble en xileno, así como un caucho de etileno propileno con una viscosidad intrínseca de 3,2 dl/g para mejorar reciclados con una relación PE/PP de aproximadamente 18. El compatibilizador "HC2" se sometió además a un proceso de viscorreducción que produjo un MFR de 8 g/10 min y se utilizó para reciclados con una relación PE/PP de aproximadamente 1. Resultó que los valores de alargamiento a la rotura de las composiciones mejoradas sólo son satisfactorios con cantidades elevadas indeseables de poliolefina heterofásica.

Por tanto, existe una profunda necesidad en la técnica de compatibilizadores adicionales para las mezclas de PP/PE con el fin de mejorar las prestaciones mecánicas, es decir, mejorar el equilibrio entre la fluidez (MFR), rigidez (medida por el módulo de tracción ISO 1873-2), resistencia al impacto (Resistencia al impacto con entalla Charpy ISO 179-1 eA a +23 °C y a -20 °C) y, particularmente, alargamiento a la rotura (ISO 527-2), así como resistencia a la perforación a temperatura ambiente (23 °C) y especialmente resistencia a la perforación en frío (a 0 °C y a -20 °C) a bajas cantidades de compatibilizador.

55 **Sumario de la invención**

La presente invención se refiere a un copolímero heterofásico según la reivindicación 1 para la compatibilización de una mezcla de polipropileno/polietileno (A) dicha mezcla de polipropileno/polietileno (A) que tiene una o más de las siguientes propiedades:

- 60 (i) un contenido de limoneno determinado usando microextracción en fase sólida (HS-SPME-GC-MS) de 0,1 ppm a 100 ppm, preferentemente de 0,1 ppm a 50 ppm, más preferentemente de 0,1 ppm a 20 ppm, lo más preferentemente de 0,1 ppm a 5 ppm;
- 65 (ii) un contenido de ácido(s) graso(s) determinado usando microextracción en fase sólida (HS-SPME-GC-MS) de 0,1 a 100 ppm,
- (iii) un contenido de poliamida(s) determinado por RMN del 0,05 al 1,5 % en peso; (iv) un contenido de

## ES 3 028 610 T3

poliestireno(s) determinado por RMN del 0,05 al 3,0 % en peso.

La presente invención se refiere además al uso del copolímero heterofásico como compatibilizador según la reivindicación 5. La presente invención se refiere además a un proceso para mejorar una mezcla de polipropileno y polietileno (A) que comprende (A-1) polipropileno y (A-2) polietileno, en el que la relación en peso de polipropileno (A-1) y polietileno (A-2) es de 19:1 a 1:19, tal como se reivindica en la reivindicación 6. La presente invención también se refiere a una composición de polipropileno-polietileno como se establece en la reivindicación 7, así como a un artículo que comprende esta composición de polipropileno-polietileno como se establece en la reivindicación 11.

10 La presente invención proporciona el uso de un compatibilizador (B) que es un copolímero heterofásico que comprende una fase matriz y una fase elastómera dispersa en ella, de modo que la fase matriz incluye un copolímero aleatorio de polipropileno y de modo que el copolímero heterofásico tiene

- un índice de fluidez MFR<sub>2</sub> (230 °C, norma ISO1133) de 2,0 a 30 g/10 min y
- 15 - al menos un punto de fusión Tm1 en el intervalo de 154 a 168 °C,
- opcionalmente, un segundo punto de fusión Tm2 en el intervalo de 130 a 160 °C
- opcionalmente, un segundo o tercer punto de fusión Tm3 en el intervalo de 110 a 125 °C,
- un contenido de insolubles en xileno frío (XCI) del 60 al 80 % en peso, preferentemente del 70 al 80 % en peso (ISO 16152, 1ed, 25 °C), y
- 20 - un contenido soluble en xileno en frío (XCS) del 20 al 40 % en peso (norma ISO 16152, 1.ª ed, 25 °C), en donde el contenido de insolubles en xileno frío (XCI) y el contenido de solubles en xileno frío (XCS) suman 100 % en peso.
- un contenido de unidades derivadas del etileno en el contenido de insolubles en xileno frío (XCI) del 2,0 al 6,0 % en peso, preferentemente, del 2,3 al 3,5 % en peso y
- 25 - un contenido de unidades derivadas del etileno en el contenido de solubles en xileno frío (XCS) del 20,0 al 40,0 % en peso, preferentemente, del 25,0 al 35,0 % en peso;
- teniendo el contenido de solubles en xileno frío (XCS) una viscosidad intrínseca (medida en decalina de acuerdo con la norma DIN ISO 1628/1 a 135 °C) de 2,1 dl/g a menos de 6,0 dl/g, preferentemente de 3,0 a 5,0 dl/g, lo más preferentemente de 3,3 a 4,3 dl/g

30 para la mejora de una mezcla de polipropileno y polietileno (A) que comprende

(A-1) polipropileno y  
(A-2) polietileno

35 de modo que la relación en peso de polipropileno (A-1) y polietileno (A-2) es de 19:1 a 1:19 en cuanto al menos a una o varias de las siguientes propiedades

- (i) alargamiento a la rotura (norma ISO 527-2)
- 40 (ii) Resistencia al impacto con entalla Charpy (1eA) (no instrumentada, norma ISO 179-1 a +23 °C)
- (iii) Resistencia al impacto con entalla Charpy (1eA) (no instrumentada, norma ISO 179-1 a +0 °C)
- (iv) Resistencia al impacto con entalla Charpy (1eA) (no instrumentada, norma ISO 179-1 a -20 °C)
- (v) resistencia a la perforación (energía, norma ISO7785-2 a 23 °C)
- 45 (vi) resistencia a la perforación a baja temperatura (energía, norma ISO 7765-2 a 0 °C o -20 °C), de modo que el compatibilizador (B) se utiliza en una cantidad del 1 al 35 % en peso, preferentemente del 2 al 25 % en peso, más preferentemente del 3 al 9 % en peso con respecto a la composición final y de modo que la mezcla de polipropileno-polietileno (A) tiene una o varias de las propiedades siguientes: (i) un contenido de limoneno determinado usando microextracción en fase sólida (HS-SPME-GC-MS) de 0,1 ppm a 100 ppm, preferentemente de 0,1 ppm a 50 ppm, más preferentemente de 0,1 ppm a 20 ppm,
- 50 lo más preferentemente de 0,1 ppm a 5 ppm; (ii) un contenido de ácido(s) graso(s) determinado mediante microextracción en fase sólida (HS-SPME-GC-MS) del 0,1 al 100 ppm (iii) un contenido de poliamida(s) determinado mediante RMN del 0,05 al 1,5 % en peso; (iv) un contenido de poliestireno(s) determinado por RMN del 0,05 al 3,0 % en peso

55 La presente invención proporciona además un proceso para mejorar una mezcla de polipropileno-polietileno (A) que comprende

(A-1) polipropileno y  
(A-2) polietileno

60 de modo que la relación en peso de polipropileno (A-1) y polietileno (A-2) es de 19:1 a 1:19 en cuanto al menos a una o varias de las siguientes propiedades

- 65 (i) alargamiento a la rotura (norma ISO 527-2)
- (ii) Resistencia al impacto con entalla Charpy (1eA) (no instrumentada, norma ISO 179-1 a +23 °C)

## ES 3 028 610 T3

- (iii) Resistencia al impacto con entalla Charpy (1eA) (no instrumentada, norma ISO 179-1 a 0 °C)
- (iv) Resistencia al impacto con entalla Charpy (1eA) (no instrumentada, norma ISO 179-1 a -20 °C)
- (v) resistencia a la perforación (energía, norma ISO 7785-2 a 23 °C)
- (vi) resistencia a la perforación a baja temperatura (energía, norma ISO 7765-2 a 0 °C o -20 °C) mediante fusión de dicha mezcla de polipropileno-polietileno (A)

un compatibilizador (B) en una cantidad del 1 al 35 % en peso, preferentemente del 2 al 25 % en peso, más preferentemente del 3 al 9 % en peso con respecto a la composición final, de modo que el compatibilizador (B) es un copolímero heterofásico que comprende una fase matriz y una fase elastómera dispersa en ella, de modo que la fase matriz incluye un copolímero aleatorio de polipropileno y de modo que el copolímero heterofásico tiene

- un índice de fluidez MFR<sub>2</sub> (230 °C, norma ISO1133) de 2,0 a 30 g/10 min y
- al menos un punto de fusión Tm1 en el intervalo de 154 a 168 °C,
- opcionalmente, un segundo punto de fusión Tm2 en el intervalo de 130 a 160 °C,
- opcionalmente, un segundo o tercer punto de fusión Tm3 en el intervalo de 110 a 125 °C,
- un contenido de insolubles en xileno frío (XCI) del 60 al 80 % en peso, preferentemente del 70 al 80 % en peso (ISO 16152, 1ed, 25 °C), y
- un contenido de solubles en xileno frío (XCS) del 20 al 40 % en peso, preferentemente del 20 al 30 % en peso (norma ISO 16152, 1ed, 25 °C), en donde el contenido de insolubles en xileno frío (XCI) y el contenido de solubles en xileno frío (XCS) suman 100 % en peso.
- un contenido de unidades derivadas del etileno en el contenido de insolubles en xileno frío (XCI) del 2,0 al 6,0 % en peso, preferentemente, del 2,3 al 3,5 % en peso y
- un contenido de unidades derivadas del etileno en el contenido de solubles en xileno frío (XCS) del 20,0 al 40,0 % en peso, preferentemente, del 25,0 al 35,0 % en peso;
- teniendo el contenido de solubles en xileno frío (XCS) una viscosidad intrínseca (medida en decalina de acuerdo con la norma DIN ISO 1628/1 a 135 °C) de 2,1 dl/g a menos de 6,0 dl/g, preferentemente de 3,0 a 5,0 dl/g, más preferentemente de 3,3 a 4,3 dl/g,

de modo que la mezcla de polipropileno-polietileno (A) presenta una o varias de las propiedades siguientes: (i) un contenido de limoneno determinado usando microextracción en fase sólida (HS-SPME-GC-MS) de 0,1 ppm a 100 ppm, preferentemente de 0,1 ppm a 50 ppm, más preferentemente de 0,1 ppm a 20 ppm, lo más preferentemente de 0,1 ppm a 5 ppm; (ii) un contenido de ácido(s) graso(s) determinado mediante microextracción en fase sólida (HS-SPME-GC-MS) del 0,1 al 100 ppm (iii) un contenido de poliamida(s) determinado mediante RMN del 0,05 al 1,5 % en peso; (iv) un contenido de poliestireno(s) determinado por RMN del 0,05 al 3,0 % en peso.

En un aspecto adicional, la presente invención proporciona una composición de polipropileno-polietileno obtenible mezclando

- a) del 65 al 99 % en peso, preferentemente del 75 al 98 % en peso, más preferentemente del 91 al 97 % en peso de una mezcla de polipropileno-polietileno (A) que comprende

- A-1) polipropileno,
- A-2) polietileno,

en donde la relación en peso entre polipropileno y polietileno es de 19:1 a 1:19 y

- b) del 1 al 35 % en peso, preferentemente del 2 al 25 % en peso, más preferentemente del 3 al 9 % en peso de un compatibilizador (B) que es un copolímero heterofásico que comprende una fase matriz y una fase elastómera dispersa en ella, de modo que la fase matriz incluye un copolímero de polipropileno aleatorio y de modo que el copolímero heterofásico tiene

- un índice de fluidez MFR<sub>2</sub> (230 °C, norma ISO1133) de 2,0 a 30 g/10 min y
- al menos un punto de fusión Tm1 en el intervalo de 154 a 168 °C,
- opcionalmente, un segundo punto de fusión Tm2 en el intervalo de 130 a 160 °C,
- opcionalmente, un segundo o tercer punto de fusión Tm3 en el intervalo de 110 a 125 °C,
- un contenido de insolubles en xileno frío (XCI) del 60 al 80 % en peso, preferentemente del 70 al 80 % en peso (ISO 16152, 1ed, 25 °C), y
- un contenido de solubles en xileno frío (XCS) del 20,0 al 40,0 % en peso, preferentemente del 20 al 30 % en peso (norma ISO 16152, 1ed, 25 °C), en donde el contenido de insolubles en xileno frío (XCI) y el contenido de solubles en xileno frío (XCS) suman el 100 % en peso;
- un contenido de unidades derivadas del etileno en el contenido de insolubles en xileno frío (XCI) del 2,0 al 6,0 % en peso, preferentemente, del 2,3 al 3,5 % en peso y
- un contenido de unidades derivadas del etileno en el contenido de solubles en xileno frío (XCS) del 20,0 al 40,0 % en peso, preferentemente del 25,0 al 35,0 % en peso
- teniendo el contenido de solubles en xileno frío (XCS) una viscosidad intrínseca (medida en decalina de acuerdo con la norma DIN ISO 1628/1 a 135 °C) de 2,1 dl/g a menos de 6,0 dl/g, preferentemente de 3,0 a 5,0 dl/g, lo

## ES 3 028 610 T3

más preferentemente de 3,3 a 4,3 dl/g y

- en donde la relación de MFR<sub>2</sub> (mezcla (A))/MFR<sub>2</sub> (compatibilizador (B)) ((norma ISO1133, carga de 2,16 kg a 230 °C), está en el intervalo de 0,1 a 12,5,
- de modo que la mezcla de polipropileno-polietileno (A) presenta una o varias de las propiedades siguientes: (i) un contenido de limoneno determinado usando microextracción en fase sólida (HS-SPME-GC-MS) de 0,1 ppm a 100 ppm, preferentemente de 0,1 ppm a 50 ppm, más preferentemente de 0,1 ppm a 20 ppm, lo más preferentemente de 0,1 ppm a 5 ppm; (ii) un contenido de ácido(s) graso(s) determinado mediante microextracción en fase sólida (HS-SPME-GC-MS) del 0,1 al 100 ppm (iii) un contenido de poliamida(s) determinado mediante RMN del 0,05 al 1,5 % en peso; (iv) un contenido de poliestireno(s) determinado por RMN del 0,05 al 3,0 % en peso

En otro aspecto más, la presente invención proporciona un copolímero heterofásico según la reivindicación 1 para la compatibilización de mezclas de polipropileno/polietileno que comprenden una fase matriz y una fase elastómera dispersa en la misma, de modo que la fase matriz incluye un copolímero de polipropileno aleatorio y, de modo que el copolímero heterofásico tiene

- un índice de fluidez MFR<sub>2</sub> (230 °C, norma ISO1133) de 2,0 a 30 g/10 min y
- al menos un punto de fusión Tm1 en el intervalo de 154 a 168 °C,
- opcionalmente, un segundo punto de fusión Tm2 en el intervalo de 130 a 160 °C,
- opcionalmente, un segundo o tercer punto de fusión Tm3 en el intervalo de 110 a 125 °C,
- un contenido de insolubles en xileno frío (XCI) del 60 al 80 % en peso, preferentemente del 70 al 80 % en peso (ISO 16152, 1ed, 25 °C), y
- un contenido de solubles en xileno frío (XCS) del 20 al 40 % en peso, preferentemente del 20 al 30 % en peso (norma ISO 16152, 1ed, 25 °C), en donde el contenido de insolubles en xileno frío (XCI) y el contenido de solubles en xileno frío (XCS) suman 100 % en peso.
- un contenido de unidades derivadas del etileno en el contenido de insolubles en xileno frío (XCI) del 2,0 al 6,0 % en peso, preferentemente, del 2,3 al 3,5 % en peso y
- un contenido de unidades derivadas del etileno en el contenido de solubles en xileno frío (XCS) del 20,0 al 40,0 % en peso, preferentemente, del 25,0 al 35,0 % en peso;

teniendo el contenido de solubles en xileno frío (XCS) una viscosidad intrínseca (medida en decalina de acuerdo con la norma DIN ISO 1628/1 a 135 °C) de 2,1 dl/g a menos de 6,0 dl/g, preferentemente de 3,0 a 5,0 dl/g, lo más preferentemente, de 3,3 a 4,3 dl/g.

### Definiciones

A menos que se definan de otro modo, todos los términos técnicos y científicos usados en el presente documento tienen el mismo significado que el que entiende habitualmente un experto en la técnica a la que pertenece la invención. Aunque, cualquier método y material similar o equivalente a los descritos en el presente documento puede usarse en la práctica para los ensayos de la presente invención, los materiales y métodos preferidos se describen en el presente documento. A la hora de describir y reivindicar la presente invención, se usará la siguiente terminología de acuerdo con las definiciones que se exponen a continuación. A menos que se indique claramente lo contrario, el uso de los términos "un", "una", y similares se refiere a uno o más. Una fase matriz de homopolímero de propileno y copolímero aleatorio del compatibilizador (B), es decir, del copolímero heterofásico según la presente invención denota una fase matriz que se compone de un homopolímero de propileno mezclado con un copolímero aleatorio de polipropileno. La presencia de dos polímeros, es decir, un primer homopolímero de polipropileno y un segundo copolímero aleatorio de polipropileno pueden detectarse por la presencia de dos puntos de fusión dentro de los rangos especificados, por ejemplo, mediante dos picos reconocibles o un pico y un hombro por calorimetría diferencial de barrido (DSC). Por "mejora" se entiende la mejora de una o varias propiedades, tales como el alargamiento de rotura, el impacto Charpy con entalla o la morfología de las partículas de la mezcla de reactivos tal que la composición resultante, es decir, la combinación de la mezcla de reactivos y el compatibilizador, muestra una o más propiedades superiores a la mezcla reactante. La morfología de las partículas de la fase dispersa describe la distribución del tamaño de las partículas de la fase dispersa observable mediante microscopía. "Mejora" de la morfología de las partículas de la fase dispersa significa que se refina la morfología de la fase dispersa observada por microscopía y opcionalmente analizada por análisis de imagen.

Para el fin de la presente invención

- un aumento del alargamiento a la rotura (norma ISO 527-2) de al menos un 50 %, especialmente el 100 % en cuanto al valor inicial;
- un aumento de la resistencia al impacto con entalla Charpy (1eA) (no instrumentada, norma ISO 179-1 a +23 °C) en al menos un 5,0 %, especialmente el 10 % en cuanto al valor inicial;
- un aumento de la resistencia al impacto con entalla Charpy (1eA) (no instrumentada, norma ISO 179-1 a 0 °C) en al menos un 5,0 %, especialmente el 10 % en cuanto al valor inicial;
- un aumento de la resistencia al impacto con entalla Charpy (1eA) (no instrumentada, norma ISO 179-1 a -20 °C) en al menos un 5,0 %, especialmente el 10 % en cuanto al valor inicial;

- un aumento de la energía de perforación (norma ISO 7765-2 a +23 °C) de al menos un 15 % con respecto al material de partida;
- un aumento de la energía de perforación (norma ISO 7765-2 a -20 °C o a 0 °C) de al menos un 15 % con respecto al material de partida se considerará "mejora" o "perfeccionamiento".

5

A efectos de la presente descripción, la expresión "residuos reciclados" se utiliza para indicar un material recuperado tanto de residuos post-consumo como de residuos industriales, a diferencia de los polímeros vírgenes. Los residuos posconsumo se refieren a objetos que han completado al menos un primer ciclo de uso (o ciclo de vida), es decir, que ya han cumplido su primer propósito; mientras que los residuos industriales se refieren a la chatarra de fabricación, que normalmente no llega al consumidor. El término "virgen" denota los materiales y/u objetos recién producidos antes de su primer uso, que aún no han sido reciclados. Los materiales vírgenes y los materiales reciclados se pueden diferenciar fácilmente en función de la ausencia o presencia de contaminantes tales como limoneno y/o ácidos grasos y/o papel y/o madera. Las mezclas de polipropileno-polietileno también se pueden diferenciar con respecto a su origen por la presencia de poliestireno y/o poliamida. El contenido residual denota un contenido por encima del límite de detección. En el "material reciclado" pueden estar presentes muchos tipos diferentes de polietileno o polipropileno. La relación polipropileno (A-1) frente a polietileno más copolímero de polietileno (A-2) se determina experimentalmente utilizando polipropileno isotáctico (iPP) y polietileno de alta densidad (HDPE) para la calibración. Una mezcla de polímeros es una combinación de dos o más componentes poliméricos. En general, la mezcla puede prepararse mezclando los dos o más componentes poliméricos. Un procedimiento de mezclado adecuado conocido en la técnica es el mezclado posterior a la polimerización. La mezcla posterior a la polimerización puede ser una mezcla en seco de componentes poliméricos, tales como polvos de polímeros y/o gránulos de polímeros compuestos, o una mezcla en estado fundido mezclando en estado fundido los componentes poliméricos. Un copolímero aleatorio de propileno es un copolímero de unidades de monómero de propileno y unidades de comonómero en el que las unidades de comonómero se distribuyen aleatoriamente sobre la cadena de polipropileno. Un "compatibilizador" es una sustancia en la química de polímeros, que se añade a una mezcla de polímeros de miscibilidad limitada para aumentar su estabilidad. Una "mezcla de polipropileno-polietileno" se refiere a una composición que contiene tanto polipropileno como polietileno, que incluye también copolímeros de polipropileno así como copolímeros de polietileno. Como no es posible una determinación directa del contenido de polipropileno y polietileno, la relación en peso entre polipropileno (A-1) y polietileno (A-2) de 19:1 a 1:19 indica la relación equivalente determinada a partir de la calibración mediante iPP y HDPE y la determinación mediante espectroscopía IR. El término "elastómero" indica un polímero natural o sintético que tiene propiedades elásticas. El término "XCS" se refiere al contenido de solubles en xileno frío (% en peso de XCS) determinado a 25 °C según la norma ISO 16152. El término "XCI" se refiere al contenido de insolubles en xileno frío (% en peso de XCI) determinado a 25 °C según la norma ISO 16152. Si no se indica otra cosa, "%" se refiere a % en peso. La presencia de una naturaleza heterofásica se puede determinar fácilmente por el número de puntos de transición vítrea. Una mezcla de reactor es una mezcla que se origina a partir de la producción en dos o más reactores acoplados en serie o en un reactor que tiene dos o más compartimentos de reacción. Como alternativa, una mezcla de reactor puede ser resultado de una mezcla en solución. Una mezcla de reactor contrasta con un compuesto producido mediante extrusión por fusión.

#### 40 **Compatibilizador**

El compatibilizador según la presente invención es un copolímero heterofásico que comprende una fase matriz y una fase elastómera dispersa en ella, de modo que la fase matriz incluye un copolímero aleatorio de polipropileno y también un homopolímero de polipropileno. El experto reconocerá al instante la presencia de un homopolímero de polipropileno, que puede detectarse fácilmente por calorimetría diferencial de barrido, mediante, por ejemplo, análisis de picos de fusión. Dicho de otro modo, la presencia de al menos un punto de fusión Tm1 en el intervalo de 154 a 168°C indica la presencia de un homopolímero de polipropileno. Por lo general, los copolímeros heterofásicos incluyen una matriz de homopolímero de polipropileno (comúnmente denominada HECO) o una matriz de copolímero de polipropileno aleatorio (comúnmente denominada RAHECO), de modo que dicha matriz también puede estar compuesta por dos copolímeros aleatorios de polipropileno que difieren en cuanto a su distribución de peso molecular y/o su contenido en comonómeros. El copolímero heterofásico según la presente invención tiene un índice de fluidez MFR<sub>2</sub> (230 °C, norma ISO1133) de 2,0 a 30 g/10 min, preferentemente, de 5,0 a 15,0 g/10 min, lo más preferentemente de 6,0 a 15,0 g/10 min. El copolímero heterofásico según la presente invención debe tener además al menos un punto de fusión Tm1 en el intervalo de 154 a 168 °C. Como se ha explicado anteriormente, dicho(s) punto(s) de fusión señala(n) la presencia de un homopolímero. Opcionalmente, está presente un segundo punto de fusión Tm2 en el intervalo de 130 a 160 °C procedente del copolímero de polipropileno aleatorio. Es posible que el punto de fusión del copolímero de polipropileno aleatorio dentro de un intervalo de temperaturas de 130 a 160 °C sea claramente visible. Sin embargo, normalmente no será así y el punto de fusión aparecerá como un hombro en el termograma DSC. El copolímero heterofásico según la presente invención tiene opcionalmente al menos un segundo o tercer punto de fusión Tm3 en el intervalo de 110 a 125 °C. Dicho(s) punto(s) de fusión procede(n) del polietileno. El copolímero heterofásico según la presente invención debe tener además un contenido de insolubles en xileno frío (XCI) del 60 al 80 % en peso, preferentemente del 70 al 80 % en peso (norma ISO 16152, 1ed, 25 °C) y un contenido de solubles en xileno frío (XCS) del 20 al 40 % en peso, preferentemente del 20 al 30 % en peso (norma ISO 16152, 1ed, 25 °C), por lo que el contenido insoluble en xileno frío (XCI) y el contenido soluble en xileno frío (XCS) suman el 100 % en peso. La cantidad de solubles en xileno frío no debe ser demasiado elevada, ya que podría deteriorar la rigidez, y tampoco debe ser demasiado baja, ya que, de lo contrario, las resistencias al impacto y a la perforación

65

podrían no ser suficientes. Una persona experta entenderá que ambos, el componente matriz y el componente elastómero contribuyen al contenido de solubles en xileno frío. Como se desprende de la parte experimental, la mezcla de homopolímero de propileno - copolímero aleatorio de polipropileno, es decir, la mezcla que constituye el componente matriz tal como se produce en los reactores uno y dos tiene un contenido relativamente alto de solubles en xileno frío.

El copolímero heterofásico según la presente invención tiene además un contenido de unidades derivadas del etileno en el contenido de insolubles en xileno frío (XCI) del 2,0 al 6,0 % en peso, preferentemente del 2,3 al 3,5 % en peso. Por otra parte, el contenido de unidades derivadas del etileno en el contenido de solubles en xileno frío (XCS) del copolímero heterofásico según la presente invención es del 20,0 al 40,0 % en peso, preferentemente del 25,0 al 35,0 % en peso. En otro aspecto más, el contenido de solubles en xileno frío (XCS) del copolímero heterofásico según la presente invención puede tener una viscosidad intrínseca (medida en decalina según la norma DIN ISO 1628/1 a 135 °C) dentro de un intervalo amplio de 2,1 dl/g a menos de 6,0 dl/g. Preferentemente, la viscosidad intrínseca del contenido de solubles en xileno frío (XCS) está dentro del intervalo de 3,0 a 5,0 dl/g y, lo más preferentemente, dentro del intervalo de 3,3 a 4,3 dl/g. Este intervalo IV(XCS) es especialmente beneficiosa para la resistencia al impacto y a la perforación. En una realización preferida adicional más, el contenido de solubles en xileno frío (XCS) incluye únicamente las unidades derivadas del etileno y del propileno. Dicho de otro modo, el elastómero sólo puede ser un copolímero de propileno y etileno.

El copolímero heterofásico según la presente invención es, preferentemente, una mezcla de reactor de un homopolímero de propileno, un copolímero aleatorio de polipropileno y un caucho de etileno propileno. Por tanto, el copolímero heterofásico según la presente invención puede fabricarse fácilmente en varios tipos de plantas de polímeros, tales como una configuración Borstar® (reactor de bucle - reactor de fase gaseosa 1 - reactor de fase gaseosa 2), Configuración Spheripol (reactor de bucle 1 - reactor de bucle 2 - reactor de fase gaseosa 1), Configuración Spheripol con propileno líquido como gas de barrera y otros tipos comunes de plantas de producción.

El copolímero heterofásico según la presente invención, es decir, el compatibilizador (B), tiene, preferentemente, un módulo de tracción de al menos 625 MPa, más preferentemente al menos 650 MPa y, lo más preferentemente, al menos 700 MPa (medidos según la norma ISO 527-2).

En un aspecto adicional, el copolímero heterofásico según la presente invención, es decir, el compatibilizador (B) según la presente invención, tiene un contenido total de unidades derivadas de etileno del 6,0 al 12,0 % en peso.

En una realización específica, el compatibilizador (B) se fabrica utilizando un catalizador Ziegler Natta. Si es así, el al menos un punto de fusión Tm1 en el intervalo de 154 a 168 °C se encontrará dentro del intervalo de 161 a 168 °C. Los compatibilizadores que tienen al menos un punto de fusión Tm1 en el intervalo de 161 a 168 °C se prefieren debido a las ventajas de procesabilidad y coste.

#### Mezcla de polipropileno-polietileno (A)

La mezcla polipropileno-polietileno (A) de acuerdo con la presente invención tiene una o más de las siguientes propiedades

- a) un contenido de limoneno determinado usando microextracción en fase sólida (HS-SPME-GC-MS) de 0,1 ppm a 100 ppm, preferentemente de 0,1 ppm a 50 ppm, más preferentemente de 0,1 ppm a 20 ppm, lo más preferentemente de 0,1 ppm a 5 ppm;
- b) un contenido de ácido(s) graso(s) determinado usando microextracción en fase sólida (HS-SPME-GC-MS) de 0,1 a 100 ppm;
- c) un contenido de poliamida(s) determinado por RMN del 0,05 al 1,5 % en peso;
- d) un contenido de poliestireno(s) determinado por RMN del 0,05 al 3,0 % en peso

Preferentemente, la mezcla polipropileno-polietileno (A) de acuerdo con la presente invención es un material reciclado, más preferentemente procede de la basura doméstica.

La mezcla polipropileno-polietileno (B) de acuerdo con la presente invención comprende

- (A-1) polipropileno y
  - (A-2) polietileno
- de modo que la relación en peso de polipropileno (A-1) y polietileno (A-2) es de 19:1 a 1:19.

Debe entenderse que la mezcla polipropileno-polietileno (A) puede variar ampliamente en composición, es decir, puede incluir homopolímero de polipropileno, copolímero de polipropileno, polietileno y copolímeros de polietileno. Como no es posible una determinación directa del contenido de polipropileno y polietileno, la relación en peso entre polipropileno (A-1) y polietileno (A-2) de 19:1 a 1:19 es la relación equivalente determinada a partir de la calibración mediante iPP y HDPE.

Convencionalmente, la mezcla polipropileno-polietileno (A) de acuerdo con la presente invención puede tener una o más de las siguientes:

- 5 - PET residual determinado como se describe en la parte experimental;
- contenido residual de talco y creta como se describe en la parte experimental;
- contenido residual de metales (determinado por fluorescencia de rayos X (XRF))
- cantidad residual de papel como se describe en la parte experimental
- cantidad residual de madera como se describe en la parte experimental
- 10 - contenido total de ácidos grasos libres de 0,1 a 100 ppm, medido mediante microextracción en fase sólida del espacio de cabeza (HS-SPME-GC-MS).

### Uso para mejorar

15 El compatibilizador según la presente invención se utiliza para mejorar una mezcla de polipropileno-polietileno (A) que comprende

(A-1) polipropileno y  
(A-2) polietileno

20 de modo que la relación en peso de polipropileno (A-1) y polietileno (A-2) es de 19:1 a 1:19, al menos en cuanto a una o varias de las siguientes propiedades

- (i) alargamiento a la rotura (norma ISO 527-2)
- (ii) Resistencia al impacto con entalla Charpy (1eA) (no instrumentada, norma ISO 179-1 a +23 °C)
- 25 (iii) Resistencia al impacto con entalla Charpy (1eA) (no instrumentada, norma ISO 179-1 a -20 °C)
- (iv) un aumento de la energía de perforación (norma ISO 7765-2 a 23 °C) del 15 % con respecto al material de partida;
- (v) un aumento de la energía de perforación baja (norma ISO 7765-2 a -20 °C 0 °C) del 15 % con respecto al material de partida.

30 De acuerdo con la presente invención, el compatibilizador (B) se utiliza en una cantidad del 1 al 35 % en peso, preferentemente del 2 al 25 % en peso, más preferentemente del 3 al 9 % en peso con respecto a la composición final. Cantidades de compatibilizador superiores a los valores máximos indicados del 35 % en peso, preferentemente el 25 % en peso y lo más preferentemente el 9 % en peso deben evitarse, ya que de lo contrario el alargamiento a la rotura y/o la rigidez podrían verse comprometidos de nuevo.

35

### Composición de polipropileno-polietileno

Los aspectos preferidos en cuanto a la composición de polipropileno-polietileno según la presente invención se describen a continuación.

40

La composición de polipropileno-polietileno según la presente invención debe tener una rigidez relativamente alta. Por tanto, el compatibilizador (B) tiene, preferentemente, un módulo de tracción de al menos 625 MPa, más preferentemente al menos 650 MPa y lo más preferentemente como se ha descrito anteriormente.

### 45 Artículo

La presente invención también se refiere a un artículo que comprende, que consiste preferentemente en la composición de polipropileno-polietileno descrita anteriormente.

### 50 Descripción detallada

En una realización particularmente preferida, el copolímero heterofásico para la compatibilización de mezclas de polipropileno/polietileno comprende una fase matriz y una fase elastómera dispersa en ella, de modo que la fase matriz incluye un copolímero de polipropileno aleatorio y, de modo que el copolímero heterofásico tiene

55

- un índice de fluidez MFR<sub>2</sub> (230 °C, norma ISO1133) de 2,0 a 30 g/10 min y
- al menos un punto de fusión Tm1 en el intervalo de 154 a 168 °C,
- opcionalmente, un segundo punto de fusión Tm2 en el intervalo de 130 a 160 °C,
- opcionalmente, un segundo o tercer punto de fusión Tm3 en el intervalo de 110 a 125 °C,
- 60 - un contenido de insolubles en xileno frío (XCI) del 70 al 80 % en peso (norma ISO 16152, 1.ª ed, 25 °C) y
- un contenido de solubles en xileno frío (XCS) del 20 al 30 % en peso (norma ISO 16152, 1.ª ed, 25 °C), en donde el contenido de insolubles en xileno frío (XCI) y el contenido de solubles en xileno frío (XCS) suman 100 % en peso.
- un contenido de unidades derivadas del etileno en el contenido de insolubles en xileno frío (XCI) del 2,0 al 6,0 %
- 65 en peso, preferentemente, del 2,3 al 3,5 % en peso y
- un contenido de unidades derivadas del etileno en el contenido de solubles en xileno frío (XCS) del 25,0 al 35,0 %

## ES 3 028 610 T3

en peso;

- teniendo el contenido de solubles en xileno frío (XCS) una viscosidad intrínseca (medida en decalina de acuerdo con la norma DIN ISO 1628/1 a 135 °C) de 3,3 a 4,3 dl/g.

- 5 Este copolímero heterofásico tiene, preferentemente, un módulo de tracción de al menos 650 MPa (medido según la norma ISO 527-2). En un aspecto adicional, la matriz de este copolímero heterofásico incluye, consiste preferentemente en una mezcla de homopolímero de polipropileno - copolímero aleatorio de polipropileno. En otro aspecto más, el contenido de solubles en xileno frío (XCS) de este copolímero heterofásico incluye únicamente unidades derivadas de etileno y de propileno. Por otra parte, también se prefiere que este copolímero heterofásico sea
- 10 una mezcla en reactor de un homopolímero de propileno, un copolímero aleatorio de polipropileno y un caucho de etileno propileno.

A continuación se describen dos realizaciones especialmente preferidas.

- 15 La composición de polipropileno-polietileno según una primera realización específica y preferida de la presente invención tiene, preferentemente, una o más de las siguientes propiedades

- Resistencia al impacto con entalla Charpy (1eA) (no instrumentada, norma ISO 179-1 a +23 °C) de al menos 7,0 kJ/m<sup>2</sup> y/o
- 20 - Resistencia al impacto con entalla Charpy (1eA) (no instrumentada, norma ISO 179-1 a -20 °C) de al menos 2,5 kJ/m<sup>2</sup> y/o
- alargamiento a la rotura (norma ISO 527-2) de al menos el 200 %, especialmente el 300 %;
- un módulo de tracción de al menos 800 MPa (norma ISO 527-2);
- 25 - una energía de perforación (norma ISO 7765-2 a +23 °C) de al menos 4,0 J;
- una energía de perforación (norma ISO 7765-2 a -20 °C) de al menos 0,6 J.

- 30 Una buena Resistencia al impacto con entalla Charpy (1eA) (no instrumentada, norma ISO 179-1 a +23 °C) de al menos 7,0 kJ/m<sup>2</sup> puede alcanzarse fácilmente mediante el uso de mayores cantidades de compatibilizador. La viscosidad intrínseca del contenido de solubles en xileno frío VI (XCS) dentro del intervalo de 3,3 a 4,3 dl/g favorece la resistencia al impacto con entalla Charpy (1eA) (no instrumentada, norma ISO 179-1 a -20 °C) de al menos 2,5 kJ/m<sup>2</sup>. El buen alargamiento a la rotura (norma ISO 527-2) de al menos el 200 %, particularmente el 300 % requiere cantidades limitadas de compatibilizador y, preferentemente, una viscosidad intrínseca del contenido de solubles en
- 35 xileno frío VI (XCS) de 3,0 a 5,0 dl/g, más preferentemente, de 3,3 a 4,3 dl/g. Un módulo de tracción de al menos 800 MPa sólo puede alcanzarse con una cantidad limitada de compatibilizador y, opcionalmente, con un contenido de solubles en xileno en frío en el extremo inferior del intervalo previsto.

- 40 La mezcla (A), es decir, preferentemente, el material reciclado, tal como figura en esta primera realización específica y preferida, presenta preferentemente una o varias de las características siguientes:

- una proporción de polipropileno frente a polietileno de 2:1 a 1:2;
- un módulo de tracción (norma ISO 527-2) de al menos 900 MPa;
- índice de fluidez MFR<sub>2</sub> (norma ISO1133, 230 °C, 2,16 kg) de 3,0 a 10,0 g/10 min.

- 45 La composición de polipropileno-polietileno según una segunda realización específica y preferida de la presente invención tiene, preferentemente, una o más de las siguientes propiedades:

- un módulo de tracción (norma ISO 527-2) de al menos 1200 MPa y/o
- 50 - un alargamiento a la rotura (norma ISO 527-2) de al menos el 40 %.

La mezcla (A), es decir, preferentemente, el material reciclado, tal como figura en esta segunda realización específica y preferida, presenta preferentemente una o varias de las características siguientes:

- 55 - una proporción de polipropileno frente a polietileno de 19:1 a 10:1;
- un módulo de tracción (norma ISO 527-2) de al menos 1100 MPa;
- índice de fluidez MFR<sub>2</sub> (norma ISO1133, 230 °C, 2,16 kg) de 7,0 a 25,0 g/10 min, preferentemente, de 7,0 a 17,0 g/10 min.

### 60 Sección experimental

Los siguientes Ejemplos se incluyen para demostrar determinados aspectos y realizaciones de la invención como se describe en las reivindicaciones. Los expertos en la materia apreciarán, sin embargo, que la siguiente descripción es sólo ilustrativa y no debe tomarse de ninguna manera como una restricción de la invención.

65

### Métodos de ensayo

**a) Cantidad de iPP, Poliestireno, Polietileno (y copolímeros que contienen etileno), poli(etilentereftalato) y cantidad de Poliamida-6**

5 Para establecer diferentes patrones de diferentes curvas de calibración, se mezclan iPP y HDPE e iPP, PS y PA6. Para la cuantificación del contenido de los polímeros extraños, los espectros IR se registraron en estado sólido usando un espectrómetro Bruker Vertex 70 FTIR. Las películas se prepararon con un dispositivo de moldeo por compresión a 190 °C con una fuerza de sujeción de 4-6 MPa. El espesor de las películas para los patrones de calibración para iPP y HDPE fue de 300 µm y para la cuantificación de iPP, PS y PA 6 se utilizó un espesor de película de 50-100 µm. La espectroscopia FTIR de transmisión normal se emplea utilizando un intervalo espectral de 4000-400 cm<sup>-1</sup>, una apertura de 6 mm, una resolución espectral de 2 cm<sup>-1</sup>, 16 exploraciones de fondo, 16 exploraciones de espectro, un factor de llenado cero de interferograma de 32 y una fuerte apodización de Norton Beer.

10 Se mide la absorción de la banda a 1167 cm<sup>-1</sup> en iPP y se cuantifica el contenido en iPP de acuerdo con una curva de calibración (absorción/espesor en cm frente al contenido de iPP en % en peso).

15 Se mide la absorción de la banda a 1601 cm<sup>-1</sup> (PS) y 3300 cm<sup>-1</sup> (PA6) y se cuantifica el contenido de PS y PA6 de acuerdo con la curva de calibración (absorción/espesor en cm frente al contenido de PS y PA en % en peso). El contenido de polietileno y copolímeros que contienen etileno se obtiene restando (iPP+PS+PA6) de 100, teniendo en cuenta el contenido de impurezas no poliméricas según se determina en los métodos siguientes. El análisis se realiza como una doble determinación.

**b) El módulo de tracción y deformación de tracción a la rotura**

25 se midieron de acuerdo con la norma ISO 527-2 (velocidad de la cruceta = 1 mm/min; velocidad de ensayo 50 mm/min a 23 °C) usando muestras de ensayo moldeadas por inyección 1B como se describe en la norma EN ISO 1873-2 (forma de hueso para perros, 4 mm de espesor). La medición se realizó después de 96 h de tiempo de acondicionamiento de la muestra de ensayo a 23 °C.

**30 c) La resistencia al impacto**

se determinó como resistencia al impacto con entalla Charpy según la norma ISO 179-1 eA a +23 °C, a 0 °C y a -20 °C en probetas moldeadas por inyección de 80 x 10 x 4 mm<sup>3</sup> preparadas según la norma EN ISO 1873-2. La medición se realizó después de 96 h de tiempo de acondicionamiento de la muestra de ensayo a 23 °C.

**35 d) Prueba de perforación instrumentada**

La prueba de perforación instrumentada se realizó en placas de 60x60x1 mm<sup>3</sup> moldeadas por inyección a 23 °C, 0 °C y -20 °C según la norma ISO6603-2:2000. La medición se realizó después de 96 h de tiempo de acondicionamiento de la muestra de ensayo a 23 °C.

**e) Contenido de comonomero**

**Contenido de poli(propileno-co-etileno) - etileno - Espectroscopia IR**

45 Se usó espectroscopia de infrarrojos (IR) cuantitativa para cuantificar el contenido de etileno de los copolímeros de poli(etileno-co-propeno) a través de calibración con un método primario. La calibración se facilitó mediante el uso de un conjunto de patrones de calibración internos no comerciales de contenidos conocidos de etileno determinados mediante métodos de Espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN) de <sup>13</sup>C en estado de solución cuantitativos. El procedimiento de calibración se realizó de la manera convencional bien documentada en la bibliografía. El equipo de calibración consistía en 38 patrones de calibración con un contenido de etileno que variaba el 0,2-75,0 % en peso, producidos a escala piloto o completa en una diversidad de condiciones. El equipo de calibración se seleccionó para reflejar la diversidad típica de copolímeros que se encuentran mediante el método de espectroscopia IR cuantitativa final. Los espectros de IR se registraron en estado sólido usando un espectrómetro Bruker Vertex 70 FTIR. Los espectros se registraron en películas cuadradas de 25 x 25 mm de 300 µm de espesor preparadas mediante moldeo por compresión a 180-210 °C y 4-6 MPa. Para muestras con contenido de etileno muy elevado (>50 % en moles) se usaron películas de 100 µm de espesor. Se empleó la espectroscopia FTIR de transmisión convencional usando un intervalo espectral de 5000-500 cm<sup>-1</sup>, una apertura de 6 mm, una resolución espectral de 2 cm<sup>-1</sup>, 16 exploraciones de fondo, 16 exploraciones de espectro, un factor de llenado cero del interferograma de 64 y apodización de 3 términos de Blackmann-Harris. El análisis cuantitativo se realizó usando el área total de las deformaciones de balanceo de CH<sub>2</sub> a 730 y 720 cm<sup>-1</sup> (A<sub>Q</sub>) que corresponde a (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> unidades estructurales (método de integración G, límites 762 y 694 cm<sup>-1</sup>). La banda cuantitativa se normalizó al área de la banda CH a 4323 cm<sup>-1</sup> (A<sub>R</sub>) que corresponde a unidades estructurales CH (método de integración G, límites 4650, 4007 cm<sup>-1</sup>). Después se predijo el contenido de etileno en unidades de porcentaje en peso a partir de la absorción normalizada (A<sub>Q</sub>/A<sub>R</sub>) usando una curva de calibración cuadrática. La curva de calibración se construyó previamente mediante regresión de mínimos cuadrados ordinarios ("ordinary least squares", OLS) de las absorciones normalizadas y los

contenidos de comonomero primario medidos en el equipo de calibración.

**Contenido de poli(propileno-co-etileno) - etileno - Espectroscopia de RMN  $^{13}\text{C}$  Cuantitativa** Los espectros de RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  se registraron en estado de disolución utilizando un espectrómetro de RMN Bruker Avance III 400 que funcionaba a 400,15 y 100,62 MHz para  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  respectivamente. Se registraron todos los espectros que usan una cabeza de sonda de temperatura prolongada de 10 mm optimizada para  $^{13}\text{C}$  a 125 °C usando gas de nitrógeno para todos los elementos neumáticos. Se disolvieron aproximadamente 200 mg de material en 3 ml de 1,2-tetracloroetano- $d_2$  (TCE- $d_2$ ) junto con acetilacetato de cromo-(III) ( $\text{Cr}(\text{acac})_3$ ), dando como resultado una solución 65 mM de agente de relajación en disolvente (Singh, G., Kothari, A., Gupta, V., *Polymer Testing* 28 5 (2009), 475).

A fin de garantizar una solución homogénea, después de la preparación de la muestra inicial en un bloque térmico, el tubo de RMN se calentó adicionalmente en un horno giratorio durante al menos 1 hora. Tras la inserción en el imán, el tubo se hizo rotar a 10 Hz. Se escogió esta configuración principalmente por la alta resolución y era cuantitativamente necesaria para la cuantificación precisa del contenido de etileno. Se empleó una excitación por pulso único convencional sin NOE, usando un ángulo de punta optimizado, un retardo de reciclaje de 1 s y un esquema de desacoplamiento WALTZ16 de dos niveles (Zhou, Z., *et al.* *J. Mag. Reson.* 187 (2007), 225; y Busico, V., *et al.*, *Macromol. Rapid Commun.* 2007, 28, 1128). Se adquirieron un total de 6144 (6k) transitorios por espectros. Se procesaron los espectros de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  cuantitativa, se integraron y se determinaron las propiedades cuantitativas pertinentes a partir de las integrales. Todos los desplazamientos químicos se referenciaron indirectamente al grupo metileno central del bloque de etileno (EEE) a 30,00 ppm usando el desplazamiento químico del disolvente. Esta estrategia permitió la referencia comparable incluso cuando esta unidad estructural no estaba presente. Se observaron señales características que correspondieron a la incorporación de etileno, Cheng, H. N., *Macromolecules* 17 (1984), 1950) y la fracción de comonomero se calculó como la fracción de etileno en el polímero con respecto a todo el monómero en el polímero:  $f_E = (E / (P + E))$  La fracción de comonomero se cuantificó usando el método de Wang *et al.* (Wang, W-J., Zhu, S., *Macromolecules* 33 (2000), 1157) mediante la integración de las señales múltiples en toda la región espectral de los espectros de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ . Este método se eligió por su naturaleza robusta y capacidad para explicar la presencia de regiodefectos cuando fuera necesario. Las regiones de las integrales se ajustaron ligeramente para aumentar la aplicabilidad en todo el intervalo de contenido de comonomero encontrado. Para los sistemas con un contenido de etileno muy bajo, en donde solo se observó etileno aislado en las secuencias PPEPP, se modificó el método de Wang *et al.* reduciendo la influencia de la integración de los sitios que ya no están presentes. Este enfoque redujo la sobreestimación del contenido de etileno para dichos sistemas y se logró mediante la reducción del número de sitios utilizados para determinar el contenido absoluto de etileno a  $E = 0,5(S_{\bullet\bullet} + S_{\bullet\bullet} + S_{\bullet\bullet} + 0,5(S_{\bullet\bullet} + S_{\bullet\bullet}))$ . Mediante el uso de este conjunto de sitios, la ecuación integral correspondiente se convierte en  $E = 0,5(I_H + I_G + 0,5(I_C + I_D))$  usando la misma anotación empleada en el artículo de Wang *et al.* (Wang, W-J., Zhu, S., *Macromolecules* 33 (2000), 1157). No se modificaron las ecuaciones usadas para el contenido de propileno absoluto. El porcentaje en moles de incorporación de comonomero se calculó a partir de la fracción en moles:  $E [\% \text{ en moles}] = 100 * f_E$ . El porcentaje en peso de incorporación de comonomeros se calculó a partir de la fracción molar:  $E [\% \text{ en peso}] = 100 * (f_E * 28,06) / ((f_E * 28,06) + ((1-f_E) * 42,08))$ .

#### f) Contenido de PE, PS, PA, PET y $\text{TiO}_2$

Los contenidos se determinaron usando un método de espesor de película usando la intensidad de la banda cuantitativa  $I(q)$  y el espesor de la película prensada  $T$  usando la siguiente relación:  $[I(q)/T]m + c = C$ , donde  $m$  y  $c$  son los coeficientes determinados a partir de la curva de calibración construida usando los contenidos de comonomeros obtenidos a partir de la espectroscopia de RMN de  $^{13}\text{C}$ .

El contenido de comonomeros se midió de una manera conocida basándose en la espectroscopia de infrarrojos por transformada de Fourier (FTIR) calibrada con RMN de  $^{13}\text{C}$ , utilizando el espectrómetro IR Nicolet Magna 550 junto con el software Nicolet Omnic FTIR. Se moldearon por compresión películas que tenían un espesor de aproximadamente 250  $\mu\text{m}$  a partir de las muestras. Se prepararon películas similares a partir de las muestras de calibración que tenían un contenido conocido del comonomero. El contenido de comonomeros se determinó a partir del espectro a partir del intervalo de número de onda de 1430 a 1100  $\text{cm}^{-1}$ . La absorbancia se mide como la altura del pico mediante la selección de la denominada línea basal corto o largo o ambas. La línea basal corta se traza en aproximadamente 1410-1320  $\text{cm}^{-1}$  a través de los puntos mínimos y la línea basal larga aproximadamente entre 1410 y 1220  $\text{cm}^{-1}$ . Resulta necesario realizar las calibraciones específicamente para cada tipo de línea basal. También, el contenido de comonomeros de la muestra desconocida se encontraba dentro del intervalo del contenido de comonomeros de las muestras de calibración.

#### g) Contenido de talco y creta

TGA de acuerdo con el siguiente procedimiento:

Los experimentos de análisis termogravimétrico (TGA) se realizaron con un Perkin Elmer TGA 8000. Se pusieron aproximadamente 10-20 mg de material en una bandeja de platino. La temperatura se equilibró a 50 °C durante 10 minutos y, a continuación, se aumentó hasta 950 °C en nitrógeno a una velocidad de calentamiento de 20 °C/min. La pérdida de peso entre aprox. 550 °C y 700 °C ( $\text{WCO}_2$ ) fue asignada al  $\text{CO}_2$  que se desprendía de  $\text{CaCO}_3$  y, por lo tanto, el contenido de creta se evaluó como:

Contenido de caliza =  $100/44 \times WCO_2$

5 Posteriormente, la temperatura se disminuyó hasta 300 °C a una velocidad de enfriamiento de 20 °C/min. A continuación, el gas se cambió a oxígeno y la temperatura se elevó nuevamente a 900 °C. La pérdida de peso en esta etapa se asignó al negro de carbón (Wcb). Conociendo el contenido de negro de carbón y de creta, el contenido de ceniza excluyendo la creta y el negro de carbón se calculó como:

10 
$$\text{Contenido de cenizas} = (\text{Residuo de cenizas}) - 56/44 \times WCO_2 - Wcb$$

Donde el residuo de cenizas es el % en peso medido a 900 °C en la primera etapa realizada en presencia de nitrógeno. Se estima que el contenido de cenizas es el mismo que el contenido de talco para los reciclados investigados.

15 **h) MFR**

Los índices de fluidez se midieron con una carga de 2,16 kg (MFR<sub>2</sub>) a 230 °C. El índice de fluidez es esa cantidad de polímero en gramos que el aparato de ensayo normalizado de acuerdo con la norma ISO 1133 extruye en un período de 10 minutos a una temperatura de 230 °C con una carga de 2,16 kg.

20 **i) La cantidad de metales**

se determinó por fluorescencia de rayos X (XRF)

25 **j) Cantidad de papel, madera**

El papel y la madera se determinaron mediante métodos de laboratorio convencionales, incluidos molienda, flotación, microscopía y análisis termogravimétrico (TGA).

30 **k) Medición del limoneno**

La cuantificación del limoneno se realizó usando microextracción en fase sólida (HS-SPME-GC-MS) por adición de patrones.

35 Se pesaron muestras molidas de 50 mg en viales con espacio de cabeza de 20 ml y, después de añadir limoneno en diferentes concentraciones y una barra de agitación magnética recubierta de vidrio, el vial se cerró con una tapa magnética revestida con silicona/PTFE. Se usaron microcapilares (10 µl) para añadir a la muestra patrones diluidos de limoneno de concentraciones conocidas. La adición de 0, 2, 20 y 100 ng equivale a 0 mg/kg, 0,1 mg/kg, 1 mg/kg y 5 mg/kg de limoneno, además se usaron cantidades patrón de 6,6 mg/kg, 11 mg/kg y 16,5 mg/kg de limoneno en combinación con algunas de las muestras probadas en esta solicitud. Para la cuantificación, se utilizó ion-93 adquirido en modo SIM. El enriquecimiento de la fracción volátil se llevó a cabo mediante microextracción en fase sólida con espacio de cabeza con una fibra Stableflex 50/30 pm de 2 cm recubierta con DVB/Carboxeno/PDMS a 60 °C durante 40 20 minutos. La desorción se llevó a cabo directamente en el puerto de inyección calentado de un sistema de GCMS a 270 °C.

45 Parámetros de la GCMS:

Columna: 30 m HP 5 MS 0,25\*0,25

Inyector: Sin división con revestimiento de SPME de 0,75 mm, 270 °C

Programa de temperatura: -10 °C (1 minuto)

50 Gas portador: Helio 5.0, velocidad lineal 31 cm/s, flujo constante

MS: Cuadrupolo individual, interfaz directa, temperatura de la interfaz 280 °C

Adquisición: Modo de exploración SIM

Parámetro de exploración: 20-300 uma

55 Parámetro de SIM: m/Z 93, tiempo de permanencia 100 ms

**l) Contenido total de ácidos grasos libres**

La cuantificación de ácidos grasos se llevó a cabo mediante microextracción en fase sólida con espacio de cabeza (HS-SPME-GC-MS) mediante adición de patrones.

60 Se pesaron muestras molidas de 50 mg en un vial con espacio de cabeza de 20 ml y, después de añadir limoneno en diferentes concentraciones y una barra de agitación magnética recubierta de vidrio, el vial se cerró con una tapa magnética revestida con silicona/PTFE. Se usaron microcapilares de 10 µl para añadir una mezcla diluida de ácidos grasos libres (ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido pentanoico, ácido hexanoico y ácido octanoico) de 65 concentraciones conocidas a la muestra a tres niveles diferentes. La adición de 0, 50, 100 y 500 ng equivale a 0 mg/kg, 1 mg/kg, 2 mg/kg y 10 mg/kg de cada ácido individual. Para la cuantificación se utilizó el ion 60 adquirido en modo

SIM para todos los ácidos excepto el ácido propanoico, utilizándose en este caso el ion 74.

Parámetro de GCSM:

- 5        Columna: 20 m ZB Cera plus 0,25\*0,25  
 Inyector: División 5:1 con revestimiento dividido revestido de vidrio, 250 °C  
 Programa de temperatura: de 40 °C (1 min) a 6 °C/min a 120 °C, a 15 °C a 245 °C (5 min) Portador: Helio 5.0,  
 velocidad lineal 40 cm/s, flujo constante  
 MS: Cuadrupolo individual, interfaz directa, 220 °C temperatura entre caras Adquisición: Modo de exploración SIM  
 10        Parámetro de exploración: 46-250 uma 6,6 barridos/s  
 Parámetro de SIM: m/z 60,74, 6,6 exploraciones/s

#### m) La temperatura de transición vítrea

- 15        se determinó mediante análisis térmico mecánico dinámico según la norma ISO 6721-7. Las medidas se realizaron en modo deformación por torsión sobre muestras moldeadas por compresión (40x10x1 mm<sup>3</sup>) entre -130 °C y +160 °C con una velocidad de calentamiento de 2 °C/min y una frecuencia de 1 Hz usando el aparato de prueba TA Ares G2.

#### Experimentos

- 20        Los compatibilizadores EC1 e EI1 a EI4 se fabricaron a escala de banco en una configuración de polimerización trifásica (a granel, fase gaseosa 1 y fase gaseosa 2).

- 25        El catalizador utilizado en los procesos de polimerización de los ejemplos de la invención EI1-EI4 y comparativo EC1 se preparó como sigue:

Productos químicos usados:

- 30        Solución al 20 % en tolueno de butil etil magnesio (Mg(Bu)(Et), BEM), proporcionada por Chemtura; 2-etilhexanol, proporcionado por Amphochem; 3-butoxi-2-propanol - (DOWANOL™ PnB), proporcionado por Dow; bis(2-etilhexil)citraconato, proporcionado por SynphaBase; TiCl<sub>4</sub>, proporcionado por Millenium Chemicals; Tolueno, proporcionado por Aspokem; Viscoplex® 1-254, proporcionado por Evonik; Heptano, proporcionado por Chevron.

Preparación de un compuesto alcoxi de Mg:

- 35        La solución de alcóxido de Mg se preparó mediante la adición, con agitación (70 rpm), en 11 kg de una solución al 20 % en peso en tolueno de butil etil magnesio (Mg(Bu)(Et)), una mezcla de 4,7 kg de 2-etilhexanol y 1,2 kg de butoxipropanol en un reactor de acero inoxidable de 20 l. Durante la adición, el contenido del reactor se mantuvo por debajo de 45 °C. Una vez completada la adición, se continuó mezclando (70 rpm) la mezcla de reacción a 60 °C durante 30 minutos. Después de enfriar a temperatura ambiente, se añadieron 2,3 kg g del donante bis(2-etilhexil)citraconato a la solución de alcóxido de Mg manteniendo la temperatura por debajo de 25 °C. La mezcla continuó durante 15 minutos en agitación (70 rpm).

- 40        Preparación del componente de catalizador sólido:

- 45        Se añadieron 20,3 kg de TiCl<sub>4</sub> y 1,1 kg de tolueno en un reactor de acero inoxidable de 20 l. Con mezcla a 350 rpm y manteniendo la temperatura a 0 °C, se añadieron 14,5 kg del compuesto alcoxi de Mg preparado en el ejemplo 1 durante 1,5 horas. Se añadieron 1,7 l de Viscoplex® 1-254 y 7,5 kg de heptano y, después de 1 hora de mezclado a 0 °C, la temperatura de la emulsión formada se elevó a 90 °C en 1 hora. Después de 30 minutos se detuvo la mezcla, las gotitas de catalizador se solidificaron y las partículas de catalizador formadas se dejaron sedimentar. Después de la sedimentación (1 hora), el líquido sobrenadante se extrajo por sifón. A continuación, las partículas de catalizador se lavaron con 45 kg de tolueno a 90 °C durante 20 minutos, seguido de dos lavados con heptano (30 kg, 15 min). Durante el primer lavado con heptano, la temperatura se disminuyó hasta 50 °C y, durante el segundo lavado, hasta 50        temperatura ambiente.

El catalizador obtenido de esta forma se usó junto con trietil-aluminio (TEAL) como cocatalizador y dicitlopentildimetoxisilano (donante D) como donante.

- 55        Los polvos de polímero virgen (EI1-EI4 y EC1) o los sedimentos (EC2-EC4) se mezclaron con sedimentos de material reciclado (mezcla A n.º 1), mezcla A n.º 2) en una extrusora de doble husillo corrotante ZSK-18 Megalab a 220 °C con 0,2 % en peso de antioxidante Irganox B225 y 0,05 % en peso de estearato de calcio para producir el reciclado que contiene compuestos.

- 60        En el ejemplo comparativo EC2 se utilizó SB815MO.

En el ejemplo comparativo EC3 se utilizó ED007HP.

En el ejemplo comparativo EC4 se utilizó SC876CF.

- 65        Borealis AG Austria ofrece la SB815MO para uso comercial y es un copolímero heterofásico aleatorio nucleado de

## ES 3 028 610 T3

propileno-etileno que tiene un MFR de 1,5 g/10 min, temperatura de fusión de 150 °C, un contenido total de C2 del 8,0 % en peso y un contenido de XCS del 28 % en peso.

- 5 Borealis AG Austria ofrece ED007HP para uso comercial y es un copolímero heterofásico nucleado de propileno-etileno que tiene un MFR de 5,5 g/10 min, temperatura de fusión de 167 °C, un contenido total de C2 del 6,5 % en peso y un contenido de XCS del 25 % en peso. Borealis AG Austria ofrece la SC876CF para uso comercial y es un copolímero heterofásico aleatorio nucleado de propileno-etileno que tiene un MFR de 3,8 g/10 min, temperatura de fusión de 150 °C, un contenido total de C2 del 13,0 % en peso y un contenido de XCS del 43 % en peso.

- 10 La Tabla 1 resume las condiciones del proceso y las características obtenidas.

**Tabla 1 Preparación de los compatibilizadores**

		EI1	EI2	EI3	EI4	EC1
<b>Reactor 1</b>	<b>Volumen</b>					Sólo matriz
Temperatura	[°C]	70	70	70	70	70
Presión	[MPa] ([barg])	3,49 (33,9)	3,25 (31,5)	3,49 (33,9)	3,48 (33,8)	3,49 (33,9)
Tiempo de residencia	[h]	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50
división	[% en peso]	43,4	44,9	40,5	42,3	50,3
H2/C3	[mol/kmol]	8,5	3,5	8,5	8,5	8,5
MFR	[g/10 min]	90	25	90	90	90
XCS	[% en peso]	3,2	3,2	3,2	3,2	3,2
C2	[% en peso]	0	0	0	0	0
<b>Reactor 2</b>	<b>GPR1</b>					
Temperatura	[°C]	80	80	80	80	80
Presión	[MPa] ([barg])	2,6 (25)	2,6 (25)	2,6 (25)	2,6 (25)	2,6 (25)
Tiempo de residencia	[h]	0,74	0,58	0,66	0,64	0,78
División,	[% en peso]	41,8	40,5	44,2	42,6	49,7
C2/C3	[mol/kmol]	121	99	108	101	103
H2/C2	[mol/kmol]	266	321	309	336	330
H2/C3	[mol/kmol]	32	32	33	34	34
MFR	[g/10 min]	22	12	22	22	22
XCS	[% en peso]	16,5	16,5	16,5	16,5	16,5
C2	[% en peso]	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5
C2/XCS	[% en peso]	17,3	17,3	17,3	17,3	17,3
IV/XCS	[dl/g]	1,32	1,32	1,32	1,32	1,32
<b>Reactor 3</b>	<b>GPR2</b>					
Temperatura	[°C]	80	80	80	80	-
Presión	[MPa] ([barg])	1,5 (14)	2,6 (25)	2,6 (25)	1,5 (14)	-
Tiempo de residencia	[h]	0,44	0,24	0,45	0,52	-
División,	[% en peso]	14,9	14,6	15,3	15,1	-
C2/C3	[mol/kmol]	638	165	168	618	-
H2/C2	[mol/kmol]	5	25	0	0	-
<b>Final</b>						
MFR, total	[g/10 min]	9,8	7,5	7,1	8,6	22,1
C2 total	[% en peso]	11,1	7,3	8,2	11,1	4,5
XCS	[% en peso]	29,6	27,1	29,7	25,1	16,5
C2/XCS	[% en peso]	26,8	21,1	21,7	28,4	17,3
IV/XCS	[dl/g]	3,19	2,37	3,88	4,23	1,32

La tabla 2 muestra las propiedades de los compatibilizadores y compatibilizadores utilizados con fines comparativos.

**Tabla 2: Propiedades de los Compatibilizadores y Compatibilizadores Comparativos**

	EC1- Comp. 1 (sólo Matriz)	EI1- Comp. 1	EI2- Comp. 2	EI3- Comp. 3	EI4- Comp. 4	EC2- Comp. 2 (RAHE CO1)	EC3- Comp. 3 (HECO 1)	EC4- Comp. 4 (RAHE CO 2)
Homopolímero + copolímero aleatorio de matriz	Sí	Sí	Sí	Sí	Sí	No	No	No
MFR2 (230 °C, norma ISO1133) g/10 min	22,1	9,8	7,5	7,1	8,6	1,8	5,0	5,0
Tm1 °C	165	165	165	165	165	150	167	150
Tm2 °C	hombro					hombro	-	hombro
Tm3 °C		117			117			
XCI % en Peso	83,5	70,4	72,9	70,3	74,9	72,0	74,0	63,6
XCS % en peso	16,5	29,6	27,1	29,7	25,1	28,0	26,0	36,4
C2 (XCI) % en peso	2,7	3,0	2,6	2,9	2,7	3,9	2,2	5,9
C2 (XCS) % en peso	17,3	26,8	21,1	21,7	28,4	17,8	28,0	28,7
VI (XCS) dl/g	1,3	3,2	2,4	3,9	4,2	2,0	6,8	1,8
C2 total	4,5	11,1	7,3	8,2	11,1	7,0	6,8	12,8
Alargamiento a la rotura % norma ISO 527-2	500	560	480	540	500	450	150	850
Módulo de tracción	990	700	740	700	770	500	1100	400
Charpy NIS norma ISO 179 1eA + 23 °C; kJ/m <sup>2</sup>	5	73	68	76	76	73	35	76
Charpy NIS norma ISO 179 1eA 20 °C; kJ/m <sup>2</sup>	1,0	3,4	1,5	2,1	5,0	1,1	6,0	2,0

5 El Compatibilizador de la invención 1 tenía una VI (XCS) moderadamente alta de 3,2 dl/g y un C2(XCS) moderado de 26,8 % en peso. El Compatibilizador de la invención 2 tenía una VI (XCS) baja de 2,4 dl/g y un C2(XCS) relativamente bajo de 21,1 % en peso. El Compatibilizador de la invención 3 tenía una VI (XCS) alta de 3,9 dl/g y un C2(XCS) relativamente bajo de 21,7 % en peso. El Compatibilizador de la invención 4 tenía una VI (XCS) alta de 4,2 dl/g y un C2(XCS) moderado del 28,4 % en peso. El Compatibilizador comparativo 1 era una mezcla de un homopolímero de propileno y un copolímero aleatorio de propileno y etileno. El Compatibilizador comparativo 2 era un copolímero de polipropileno heterofásico aleatorio con una VI (XCS) baja de 2,0 dl/g y un C2(XCS) bajo del 17,8 % en peso. El

10 Compatibilizador comparativo 3 era un copolímero de polipropileno heterofásico con una VI (XCS) alta de 6,8 dl/g y un C2(XCS) moderado del 28,0 % en peso. El Compatibilizador comparativo 4 era un copolímero de polipropileno heterofásico aleatorio con una VI (XCS) baja de 1,8 dl/g y un C2(XCS) moderado del 28,7 % en peso.

15 La tabla 3 muestra las propiedades de las mezclas de polipropileno/polietileno (A) tal como se usaron para la evaluación.

**Tabla 3: Propiedades de las mezclas de polipropileno/polietileno (mezcla A)**

	Mezcla A N.º 1	Mezcla A N.º 2
Relación de PP/PE	3:2	13:1
Origen del reciclaje	sí	sí
limoneno	>0,1 ppm	>0,1 ppm
MFR2 (230 °C, norma ISO1133), g/10 min	5,0	15,0
Módulo de tracción, norma ISO 527-2, MPa	950	1390

## ES 3 028 610 T3

(continuación)

	Mezcla A N.º 1	Mezcla A N.º 2
Alargamiento a la rotura % (norma ISO 527-2)	130	24
NIS Charpy + 23 °C, norma ISO 179 1eA, kJ/m <sup>2</sup>	6,7	5,2
NIS Charpy -20 °C norma ISO 179 1eA, kJ/m <sup>2</sup>	2,2	-
NIS Charpy 0 °C norma ISO 179 1eA, kJ/m <sup>2</sup>	-	3,6
IPT norma ISO 7765-2, +23 °C, 4,4 m/s, 1 mm: Energía de perforación, J	1,8	1,9
IPT norma ISO 7765-2, +23 °C, 4,4 m/s, 1 mm: Fuerza máx., N	$6,9 \times 10^2$	$8,2 \times 10^2$
IPT norma ISO 7765-2, -20 °C o 0 °C, 4,4 m/s, 1 mm: Energía de perforación, J	0,3 (-20 °C)	0,9 (0 °C)
IPT norma ISO 7765-2, -20 °C o 0 °C, 4,4 m/s, 1 mm: Fuerza máx., N	$2,6 \times 10^2$ (-20 °C)	$5,5 \times 10^2$ (0 °C)

Ambas mezclas mostraron propiedades de alargamiento a la rotura inaceptables.

- 5 La mezcla A n.º 1 y la mezcla A n.º 2 se mezclaron con compatibilizadores y compatibilizadores comparativos en cantidades variables como se ha descrito anteriormente.

La Tabla 4 muestra las propiedades obtenidas para las composiciones mejoradas utilizando la mezcla A n.º 1.

cantidad de compatibilizador	Módulo de tracción, MPa (norma ISO 527-2)	Alargamiento a la rotura, % (norma ISO 527-2)	Charpy NIS: +23 °C, kJ/m <sup>2</sup> (norma ISO 179 1eA)	Charpy NIS: (-20 °C), kJ/m <sup>2</sup> (norma ISO 179 1eA)	IPT norma ISO 7765-2, +23 °C, 4,4 m/s, 1 mm: Energía de perforación, J	IPT norma ISO 7765-2, +23 °C, 4,4 m/s, 1 mm: Fuerza máx., N	IPT norma ISO 7765-2, -20 °C, 4,4 m/s, 1 mm: Energía de perforación, J	IPT norma ISO 7765-2, -20 °C, 4,4 m/s, 1 mm: Fuerza máx., N	Temperatura de deflexión térmica, Met. B/0,45 MPa (norma ISO 75-2), °C
EC1-comp1	890	162	6,3	2,7	2,3	760	0,8	545	66,9
EI1-Comp1	868	300	6,9	2,3	2,7	804	0,7	459	69,2
EI2-Comp2	854	326	6,6	2,2	3,8	922	0,9	572	70,2
EI3-Comp3	854	333	7,4	3,1	4,2	951	0,7	497	67,3
EI4-Comp4	856	339	7,6	3,0	4,2	948	1,1	643	67,1
EC2-Comp2	864	271	7,4	2,9	3,6	914	0,7	500	67,1
EC3-Comp3	950	80	7,2	2,4	1,4	750	0,4	408	68,5
EC4-Comp4	908	343	7,7	3,2	2,4	777	0,4	299	66,7
EC1-comp1	922	159	6,4	2,2	1,5	627	0,2	204	68,5
EI1-Comp1	872	311	8,7	2,9	2,5	767	0,6	434	66,4
EI2-Comp2	890	269	7,8	2,3	1,7	653	0,4	278	66,6
EI3-Comp3	872	343	8,4	2,8	1,8	665	0,4	325	66,4
EI4-Comp4	876	328	8,9	3,1	2,2	723	0,5	377	66,6
EC2-Comp2	885	301	8,4	2,8	1,9	692	0,3	256	67,0
EC3-Comp3	959	21	8,3	2,8	1,1	877	0,6	610	69,7
EC4-Comp4	827	442	9,4	3,3	3,0	847	0,5	411	65,2
EC1-comp1	931	102	6,7	2,0	1,4	622	0,1	165	70,3
EI1-Comp1	807	162	11,8	3,6	2,9	817	0,9	611	65,7
EI2-Comp2	830	226	9,3	2,6	2,1	736	0,3	241	65,8
EI3-Comp3	801	304	10,7	3,0	2,8	805	0,4	324	64,3
EI4-Comp4	818	163	11,9	3,8	2,7	765	1,0	598	65,3
EC2-Comp2	817	257	10,6	2,8	2,3	778	0,3	266	66,0
EC3-Comp3	972	29	11,1	3,7	5,0	981	1,2	683	70,5
EC4-Comp4	715	408	12,3	3,7	4,1	902	1,0	622	60,8

Puede observarse que todos los compatibilizadores según la presente invención aumentan el alargamiento a la rotura hasta valores deseables ya en la cantidad sorprendentemente baja del 5 % en peso. A mayores cargas de compatibilizador del 30 % en peso, este efecto empieza a desaparecer. Charpy NIS (+23 °C) se beneficia de una mayor carga de compatibilizador, mientras que el Charpy NIS (-20 °C) resultó ser menos dependiente de la carga de compatibilizador. La mejora en cuanto al alargamiento a la rotura pudo lograrse con un deterioro marginal de la rigidez de aproximadamente 100 MPa. Los compatibilizadores de la invención 2, 3 y 4 mostraron un aumento muy significativo de la resistencia a la perforación a temperatura ambiente y, especialmente, a la perforación en frío (entre un 100 % y un 300 %) con cargas bajas deseables de sólo un 5 %. Con cargas bajas deseables de compatibilizador, los compatibilizadores n.º 3 y n.º 4 según la presente invención, ambos con una VI (XCS) relativamente alta de 3,9 y 4,2 dl/g, mostraron sorprendentemente el mejor equilibrio de propiedades.

La Tabla 5 muestra las propiedades obtenidas para las composiciones mejoradas utilizando la mezcla A n.º 2.

cantidad de compatibilizador	Módulo de tracción, MPa (norma ISO 527-2)	Alargamiento a la rotura, % (norma ISO 527-2)	Charpy NIS: NIS Charpy (0 °C), kJ/m <sup>2</sup>		IPT norma ISO 7765-2, +23 °C, 4,4 m/s, 1 mm: Energía de perforación, J		IPT norma ISO 7765-2, 7765-2, -0 °C, 4,4 m/s, 1 mm: Energía de perforación, J		IPT norma ISO 7765-2, -0 °C, 4,4 m/s, 1 mm: Fuerza máx., N		Temperatura de deflexión térmica, Mel. B/0,45 MPa (norma ISO 75-2), °C
			(norma ISO 179 1eA)	(norma ISO 179 1eA)	Energía de perforación, J	Energía de perforación, J	Fuerza máx., N	Fuerza máx., N			
EC1-Comp1	1415	42	5,2	3,5	1,7	728	0,9	562	88,1		
EI1-Comp1	1397	42	5,8	3,5	2,6	874	1,4	730	87,1		
EI2-Comp2	1399	47	5,7	3,5	1,9	750	1,3	710	88,3		
EI3-Comp3	1395	43	5,8	3,7	2,5	863	1,1	634	87,6		
EI4-Comp4	1397	45	5,8	3,6	2,3	816	1,0	568	87,3		
EC2-Comp2	1397	55	5,8	3,5	2,1	803	0,8	515	87,5		
EC1-Comp1	1346	47	5,2	3,4	1,3	544	0,9	582	84,5		
EI1-Comp1	1268	68	6,9	4,6	1,8	720	2,0	889	81,9		
EI2-Comp2	1284	74	6,4	3,9	1,2	609	1,1	660	83,5		
EI3-Comp3	1266	75	6,6	3,8	1,9	746	1,4	708	82,9		
EI4-Comp4	1286	57	6,9	4,2	1,9	744	1,5	698	83,0		
EC2-Comp2	1262	64	6,1	3,7	1,3	624	1,1	620	82,8		

## ES 3 028 610 T3

Sorprendentemente, el módulo de tracción no se había visto afectado negativamente al utilizar una cantidad deseablemente baja de compatibilizador del 5 % en peso y sólo se había visto comprometido en aproximadamente 100 MPa con una carga de compatibilizador del 15 % en peso. Simultáneamente, el alargamiento a la rotura pudo aumentar del 24 % al 40 % como mínimo. Con una carga de compatibilizador del 5 %, el Charpy NIS (+23 °C) sólo pudo incrementarse marginalmente, mientras que no se observaron cambios en el Charpy NIS a 0 °C. Con una mayor carga de compatibilizador (15 %), se observó cierto aumento notable del Charpy NIS (+23 °C) (de 5,2 a 6,5-7,0 kJ/m<sup>2</sup>), así como cierto aumento marginal del Charpy NIS a 0 °C. La temperatura de deflexión térmica no se vio afectada con una carga de compatibilizador del 5 %, mientras que se produjo una fuerte reducción de 87 °C a 83 °C con un 15 % de compatibilizador. Puede observarse que los compatibilizadores según la presente invención son compatibilizadores alternativos que pueden sustituir a los HECO y RAHECO estándar, como los compatibilizadores comparativos EC3-Comp. 3 y EC4-Comp. 4.

REIVINDICACIONES

1. Copolímero heterofásico para la compatibilización de una mezcla de polipropileno/polietileno (A), teniendo dicha mezcla de polipropileno/polietileno (A) una o más de las siguientes propiedades:

(i) un contenido de limoneno determinado usando microextracción en fase sólida (HS-SPME-GC-MS) de 0,1 ppm a 100 ppm, preferentemente de 0,1 ppm a 50 ppm, más preferentemente de 0,1 ppm a 20 ppm, lo más preferentemente de 0,1 ppm a 5 ppm;

(ii) un contenido de ácido(s) graso(s) determinado usando microextracción en fase sólida (HS-SPME-GC-MS) de 0,1 a 100 ppm

(iii) un contenido de poliamida(s) determinado por RMN del 0,05 al 1,5 % en peso;

(iv) un contenido de poliestireno(s) determinado por RMN del 0,05 al 3,0 % en peso, de modo que dicho copolímero heterofásico comprende una fase matriz y una fase elastómera dispersa en ella, de modo que la fase matriz incluye un copolímero de polipropileno aleatorio y de modo que el copolímero heterofásico tiene

- un índice de fluidez MFR<sub>2</sub> (230 °C, norma ISO1133) de 2,0 a 30 g/10 min y

- al menos un punto de fusión Tm1 en el intervalo de 154 a 168 °C,

- opcionalmente, un segundo punto de fusión Tm2 en el intervalo de 130 a 160 °C,

- opcionalmente, un segundo o un tercer punto de fusión Tm3 en el intervalo de 110 a 125 °C,

- un contenido de insolubles en xileno frío (XCI) del 60 al 80 % en peso, preferentemente del 70 al 80 % en peso (ISO 16152, 1ed, 25 °C), y

- un contenido de solubles en xileno frío (XCS) del 20 al 40 % en peso, preferentemente del 20 al 30 % en peso (norma ISO 16152, 1ed, 25 °C), en donde el contenido de insolubles en xileno frío (XCI) y el contenido de solubles en xileno frío (XCS) suman hasta el 100 % en peso;

- un contenido de unidades derivadas del etileno en el contenido de insolubles en xileno frío (XCI) del 2,0 al 6,0 % en peso, preferentemente, del 2,3 al 3,5 % en peso y

- un contenido de unidades derivadas del etileno en el contenido de solubles en xileno frío (XCS) del 20,0 al 40,0 % en peso, preferentemente, del 25,0 al 35,0 % en peso;

teniendo el contenido de solubles en xileno frío (XCS) una viscosidad intrínseca (medida en decalina de acuerdo con la norma DIN ISO 1628/1 a 135 °C) de 2,1 dl/g a menos de 6,0 dl/g, preferentemente de 3,0 a 5,0 dl/g, más preferentemente de 3,3 a 4,3 dl/g y de este modo, opcionalmente, el copolímero heterofásico tiene un módulo de tracción de al menos 650 MPa (medido según la norma ISO 527-2).

2. Copolímero heterofásico de acuerdo con la reivindicación 1, de modo que la fase matriz incluye, consiste preferentemente en una mezcla de homopolímero de polipropileno - copolímero aleatorio de polipropileno.

3. Copolímero heterofásico de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, de manera que el contenido de solubles en xileno frío (XCS) incluye únicamente unidades derivadas de etileno y de propileno.

4. Un copolímero heterofásico de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, de modo que el copolímero heterofásico es una mezcla en reactor de un homopolímero de propileno, un copolímero aleatorio de polipropileno y un caucho de etileno propileno.

5. Uso del copolímero heterofásico de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 como compatibilizador (B),

para la mejora de una mezcla de polipropileno-polietileno (A) que comprende (A-1) polipropileno y (A-2) polietileno

de modo que la relación en peso de polipropileno (A-1) y polietileno (A-2) es de 19:1 a 1:19 en cuanto al menos a una o varias de las siguientes propiedades

(i) alargamiento a la rotura (norma ISO 527-2)

(ii) Resistencia al impacto con entalla Charpy (1eA) (no instrumentada, norma ISO 179-1 a +23 °C);

(iii) Resistencia al impacto con entalla Charpy (1eA) (no instrumentada, norma ISO 179-1 a 0 °C);

(iv) Resistencia al impacto con entalla Charpy (1eA) (no instrumentada, norma ISO 179-1 a -20 °C);

(v) resistencia a la perforación (energía, norma ISO7785-2 a +23 °C)

(vi) resistencia a la perforación a baja temperatura (energía, norma ISO 7765-2 a 0 °C o -20 °C) de modo que el compatibilizador (B) se utiliza en una cantidad del 1 al 35 % en peso, preferentemente del 2 al 25 % en peso, más preferentemente del 3 al 9 % en peso con respecto a la composición final,

de modo que la mezcla de polipropileno-polietileno (A) presenta una o varias de las propiedades siguientes:

- (i) un contenido de limoneno determinado usando microextracción en fase sólida (HS-SPME-GC-MS) de 0,1 ppm a 100 ppm, preferentemente de 0,1 ppm a 50 ppm, más preferentemente de 0,1 ppm a 20 ppm, lo más preferentemente de 0,1 ppm a 5 ppm;
- (ii) un contenido de ácido(s) graso(s) determinado usando microextracción en fase sólida (HS-SPME-GC-MS) de 0,1 a 100 ppm
- (iii) un contenido de poliamida(s) determinado por RMN del 0,05 al 1,5 % en peso;
- (iv) un contenido de poliestireno(s) determinado por RMN del 0,05 al 3,0 % en peso.

6. Proceso de mejora de

una mezcla de polipropileno-polietileno (A) que comprende  
(A-1) polipropileno y  
(A-2) polietileno

de modo que la relación en peso de polipropileno (A-1) y polietileno (A-2) es de 19:1 a 1:19 en cuanto al menos a una o varias de las siguientes propiedades

- (i) alargamiento a la rotura (norma ISO 527-2)
- (ii) Resistencia al impacto con entalla Charpy (1eA) (no instrumentada, norma ISO 179-1 a +23 °C)
- (iii) Resistencia al impacto con entalla Charpy (1eA) (no instrumentada, norma ISO 179-1 a 0 °C)
- (iv) Resistencia al impacto con entalla Charpy (1eA) (no instrumentada, norma ISO 179-1 a -20 °C)
- (v) resistencia a la perforación (energía, norma ISO7785-2 a +23 °C)
- (vi) resistencia a la perforación a baja temperatura (energía, norma ISO 7765-2 a 0 °C o -20 °C) mediante la mezcla fundida de dicha mezcla de polipropileno-polietileno (A) con un compatibilizador (B) en una cantidad del 1 al 35 % en peso, preferentemente del 2 al 25 % en peso, más preferentemente del 3 al 9 % en peso con respecto a la composición final, de modo que el compatibilizador (B) es un copolímero heterofásico de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, y

de modo que la mezcla de polipropileno-polietileno (A) presenta una o varias de las propiedades siguientes:

- (i) un contenido de limoneno determinado usando microextracción en fase sólida (HS-SPME-GC-MS) de 0,1 ppm a 100 ppm, preferentemente de 0,1 ppm a 50 ppm, más preferentemente de 0,1 ppm a 20 ppm, lo más preferentemente de 0,1 ppm a 5 ppm;
- (ii) un contenido de ácido(s) graso(s) determinado usando microextracción en fase sólida (HS-SPME-GC-MS) de 0,1 a 100 ppm
- (iii) un contenido de poliamida(s) determinado por RMN del 0,05 al 1,5 % en peso;
- (iv) un contenido de poliestireno(s) determinado por RMN del 0,05 al 3,0 % en peso.

7. Una composición de polipropileno-polietileno obtenible por mezcla de

a) del 65 al 99 % en peso, preferentemente del 75 al 98 % en peso, más preferentemente del 91 al 97 % en peso de una mezcla de polipropileno-polietileno (A) que comprende

A-1) polipropileno,  
A-2) polietileno,  
en donde la relación en peso entre polipropileno y polietileno es de 19:1 a 1:19 y

b) del 1 al 35 % en peso, preferentemente del 2 al 25 % en peso, más preferentemente del 3 al 9 % en peso de un copolímero heterofásico como compatibilizador (B) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4,

en donde la relación  $MFR_2$  (mezcla (A))/ $MFR_2$  (compatibilizador(B)) ((norma ISO1133, 2,16 kg de carga a 230 °C), está en el intervalo de 0,5 a 2,0, de modo que la mezcla de polipropileno-polietileno (A) presenta una o varias de las propiedades siguientes:

- (i) un contenido de limoneno determinado usando microextracción en fase sólida (HS-SPME-GC-MS) de 0,1 ppm a 100 ppm, preferentemente de 0,1 ppm a 50 ppm, más preferentemente de 0,1 ppm a 20 ppm, lo más preferentemente de 0,1 ppm a 5 ppm;
- (ii) un contenido de ácido(s) graso(s) determinado usando microextracción en fase sólida (HS-SPME-GC-MS) de 0,1 a 100 ppm
- (iii) un contenido de poliamida(s) determinado por RMN del 0,05 al 1,5 % en peso;
- (iv) un contenido de poliestireno(s) determinado por RMN del 0,05 al 3,0 % en peso.

8. La composición de polipropileno-polietileno de acuerdo con la reivindicación 7, en donde el compatibilizador (B) tiene un módulo de tracción de al menos 625 MPa, preferentemente al menos 650 MPa (medidos de acuerdo con la norma ISO 527-2).

## ES 3 028 610 T3

9. La composición de polipropileno-polietileno de acuerdo con las reivindicaciones 7 u 8 que presenta una o varias de las características siguientes

- 5
- una resistencia al impacto con entalla Charpy (1eA) (no instrumentada, norma ISO 179-1 a +23 °C) de al menos 6,0 kJ/m<sup>2</sup> y/o
  - una resistencia al impacto con entalla Charpy (1eA) (no instrumentada, norma ISO 179-1 a -20 °C) de al menos 2,5 kJ/m<sup>2</sup> y/o
  - un alargamiento a la rotura (norma ISO 527-2) de al menos el 300 % y/o
  - un módulo de tracción de al menos 800 MPa (norma ISO 527-2).

10

10. La composición de polipropileno-polietileno de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 9, que tiene:

- 15
- un módulo de tracción (norma ISO 527-2 a 1 mm/min, +23 °C; de al menos 1200 MPa y/o
  - un alargamiento a la rotura (norma ISO 527-2) de al menos el 40 %.

11. Un artículo que comprende, preferentemente que consiste en la composición de polipropileno-polietileno de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 10.